

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2004年10月7日(07.10.2004)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 2004/085413 A1

(51) 国际分类号: C07D 251/60, B01J 3/04, 10/00

(21) 国际申请号: PCT/CN2003/000209

(22) 国际申请日: 2003年3月24日(24.03.2003)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71)(72) 发明人/申请人: 张国瑞(ZHANG, Guorui) [CN/
CN]; 中国浙江省宁波市江东区民安路625弄61栋301
室, Zhejiang 315040 (CN).

(74) 代理人: 上海市华诚律师事务所(WATSON & BAND
LAW OFFICES); 中国上海市威海路755号文新报业
大厦26楼, Shanghai 200041 (CN).

(81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,

MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚专利(AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

— 关于申请人在国际申请日有权申请并被授予专利(细则
4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
— 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

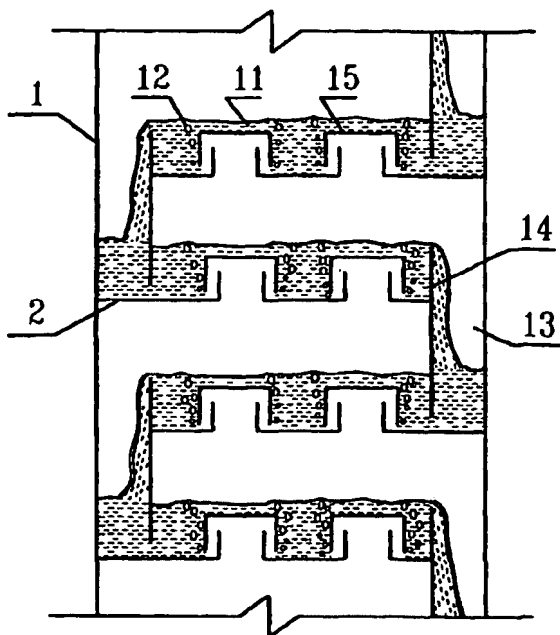
本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期
PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: METHOD AND PROCEDURE FOR PRODUCING MELAMINE BY HIGH-PRESSURE PROCESS

(54) 发明名称: 一种高压法生产高纯度三聚氰胺的工艺方法和工艺过程



(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of melamine from urea via high-pressure process, which accomplished at pressure of 6.0~20.0MPa, temperature of 280°C~480°C in one single body reactor setting multi-tower tray up and down, in the process, the react liquids are not backmixing, react concentration direct, as well as flow direct of liquid phase and gas phase counter-current flow. The tower tray reactor comprises three sectors (1) washing zone, (2) react zone, (3) post reactor. The reaction mixture bubbling react in the outer heating reactor and inner tray, then bubbling react via high concentration of ammonia gas in post react zone to yield high purity melamine (e.g.>99.8%). The tail gas washed at the above reacting pressure is transfer to urea synthesis. It is operated simply with lowered energy consumption, and high reliability.

[见续页]

WO 2004/085413 A1



(57) 摘要

一种以尿素为原料，高压法生产三聚氰胺的工艺方法和工艺过程。利用上下布置的多层塔板作为反应单元，形成反应过程液体的不返混和气液两相反应浓度方向和流动方向都逆流的反应过程。整个反应过程通过一个由洗涤区、反应区和后反应器三部分构成的塔式反应器来完成，在 6.0-20.0MPa、280℃-480℃操作条件下，原料在器外加热反应器和器内的塔板上鼓泡反应，再经过高气相氨浓度的后反应区塔板上的鼓泡反应后，生成纯度大于 99.8% 的三聚氰胺液体，经过洗涤的与塔式反应器操作压力相当的反应尾气可直接送至尿素合成，整个工艺过程简单，能耗低，运行可靠性高。

一种高压法生产高纯度三聚氰胺的工艺方法和工艺过程

技术领域

本发明涉及一种生产三聚氰胺的工艺方法和工艺过程，更确切的说，本发明涉及一种以尿素为原料，高压、非催化法生产高纯度熔融三聚氰胺的工艺方法和工艺过程。

技术背景

三聚氰胺是一种重要的有机化工中间体，与甲醛反应生成的树脂具有不易燃、耐水、耐老化、无毒、良好的机械性能和电性能，广泛应用于木材加工、塑料、涂料、电气、医疗等领域。

以尿素为原料生产三聚氰胺是最理想并被广泛采用的方法，该化学反应式为：



该反应为强吸热反应，反应热约为 3320kJ/kg 三聚氰胺，而若将尿素由 135℃（尿素的熔点）至反应温度的升温热和反应热综合考虑的反应过程的总吸热量约为 5150kJ/kg 三聚氰胺。

在实际生产中，尿素反应后除生成目的产品三聚氰胺和副产的氨气和二氧化碳外，还伴随生成一些杂质，这些杂质主要是一些未反应物(如尿素)、反应中间产物（如缩二脲、脲基三聚氰胺、三聚氰酸二酰胺、三聚氰酸一酰胺等）和三聚氰胺脱氨基生成的缩聚物（如密白胺、密勒胺等）。

以尿素为原料生产三聚氰胺的工艺大体分为两类：一类是低压、催化工艺（以下简称低压法）；另一类是高压、非催化工艺（以下简称高压法）。

低压法的基本工艺是：尿素在压力为大气压至 1.0Mpa，温度为 350℃-450℃，有催化剂存在的条件下，在带有内加热盘管的流化床反应器中，反应生成三聚氰胺、氨气和二氧化碳及少量杂质的反应产物气体，反应产物气体经旋风分离器分出催化剂，再经冷却后，分出杂质，然后淬冷，气相三聚氰胺被凝华捕集得到固体产品，分出三聚氰胺的反应尾气经熔融尿素洗涤后，再经压缩机升压，一部分作为循环气体返回反应

器，另一部分作为捕集器的冷却介质，过剩部分送入尾气利用装置或进一步升压后送至尿素合成装置利用。低压法的最大缺点是：反应和回收系统复杂，设备数量和体积大，能耗高，设备和管线易阻塞，尾气压力低，利用难度大，产品的实际收率也不是很高。

与低压法相比，高压法具有设备体积小、高压尾气可直接利用，产品收率高的特点。

典型的高压法是将熔融尿素与新鲜氨气一起从釜式反应器底部注入，在 6.0Mpa-20.0 Mpa 压力和 350℃-450℃温度下，不需要催化剂，尿素直接转化为熔融的三聚氰胺和气相的副产物氨气和二氧化碳，反应所需热量通过设在反应器内的加热盘管由循环的熔盐供给。反应后的气液相混合物从反应器上部离开反应器进入气液分离器。在气液分离器中，气液相分离，分出的气相中除含有氨气和二氧化碳外还携带少量的三聚氰胺，将此气体用 135℃-165℃的作为反应原料的熔融尿素在洗涤塔中进行洗涤，除去其中的三聚氰胺后的高压尾气直接去尿素合成装置再利用；气液分离器中分出的液相，一般含有 88%-95%左右的三聚氰胺（不包括溶解在其中的氨气和二氧化碳，以下均同），被送入淬冷器，用氨水淬冷成固体粗三聚氰胺。再将固体粗三聚氰胺在精制处理工序，通过溶解、结晶、过滤、干燥等过程处理，最终得到纯度在 99.8%以上的固体三聚氰胺产品。传统的高压法生产三聚氰胺工艺的最大缺点是，反应得到的粗三聚氰胺需要经过繁杂的精制工序的提纯才能最终得到高纯度的产品，这种精制过程一方面由于设备多，设备材质要求高，因而投资高；另一方面，不但粗三聚氰胺中的杂质需要被除去，造成浪费，而且除去杂质的过程也必然要损失一部分三聚氰胺，这就使得整个工艺过程的收率比较低；同时，精制过程还伴有废气废水废渣的排出，对环境造成污染；再者，这样的精制工序毫无疑问要大大增加生产过程的能耗。

1963 年，US.pat 3116294 中提出了用氨气处理熔融粗三聚氰胺得到较高纯度的熔融三聚氰胺的方法。其原理是，在 250℃-500℃，压力 10atm-150atm 的操作条件下，将分离出来的熔融粗三聚氰胺用新鲜氨气汽提，汽提出其中的二氧化碳。在高氨气浓度，低二氧化碳浓度下，不但熔融粗三聚氰胺中的未反应物和中间产物进一步反应生成三聚氰胺，而且在反应过程中脱氨基形成的缩聚物也会转化为三聚氰胺。经氨处理后，可获得 99%纯度的熔融三聚氰胺。

1986年, Melamine Chemicals, Inc.在 US.pat 4565867 中提出了由四个单元构成的氨处理粗三聚氰胺生产工艺, 即: 反应单元、气液分离单元、洗涤单元和冷却单元。在反应单元里, 反应器的反应压力和温度分别控制在 1500-2500Psig 和 355℃-427℃, 向反应器底部注入新鲜氨气, 在此条件下, 反应器内的尿素反应转化生成三聚氰胺、氨气和二氧化碳, 生成的气液混合物被送到气液分离单元; 气液分离单元的功能主要是在与反应器基本相同的压力和温度条件下, 将反应产物气液分离, 分出的气相反应尾气被送至洗涤单元, 液相——熔融粗三聚氰胺被送往冷却单元; 洗涤单元的作用主要是用熔融尿素对从分离单元来的含有少量三聚氰胺的氨气和二氧化碳混合反应尾气进行洗涤, 将其中的三聚氰胺洗涤下来, 洗涤后的尾气送至尿素合成装置, 吸收了三聚氰胺的洗涤塔底液作为反应单元原料送至反应器; 冷却单元的目的是将从气液分离单元来的熔融粗三聚氰胺用液氨淬冷, 淬冷时, 液氨气化, 熔融粗三聚氰胺被冷却为固体, 在淬冷过程中, 大部分三聚氰胺中的杂质转化为三聚氰胺, 最终可获得 96%-99.5% 的固体产品。

2001年, Eurotecnica Development & Licensing S.r.l 在 US.pat 6252074 中提出的氨处理工艺是, 在釜式反应器出口分出反应尾气后的熔融粗三聚氰胺中注入新鲜的氨, 让这种混合了氨的熔融粗三聚氰胺经过一个管式反应器, 以不返混的流动方式在管式反应器内完成氨处理的反应过程, 之后再气液分离, 得到高纯度的熔融三聚氰胺。如果有必要, 还可以将由前述过程得到的熔融三聚氰胺升压后再混以新鲜的氨, 再经过一个管式反应器反应, 分出气相后, 这样所得三聚氰胺纯度可达 99.64%。

综合以上技术及已见报道的其它有关高压法氨处理生产三聚氰胺的技术, 普遍存在以下问题:

1.产品质量不是很高。其原因一是, 釜式反应器(或圆筒形反应器)在用于液相或气液相的连续反应操作时, 一部分未反应的原料和未反应完全的中间产物反应时间不足就离开反应器, 同时一部分已生成的反应产物却因不能及时离开反应器造成反应时间过长而形成缩聚物; 二是, 反应生成的二氧化碳不能及时从反应体系排出, 促使了更多杂质的生成。由于反应生成的熔融粗三聚氰胺纯度偏低, 导致大部分工艺过程最终所得的三聚氰胺纯度难以达到 99.5%以上。

2.设备数量偏多。多数工艺过程的流程都比较长, 管线和设备比较多, 这对于高

温、高压、凝固点高的三聚氰胺生产过程来说，工业化难度较大。

3.在有些工艺中，尾气压力被降低，增大了后续尿素合成过程尾气利用的难度。

发明内容

本发明的目的是要提出一种以尿素为原料，高压法，不需要经过专门的精制处理工序，直接获得高纯度的熔融三聚氰胺的工艺方法。

本发明的另一个目的是为实现本发明提出的方法而提出的采用被本发明人称之为塔式反应器和塔式反应器系统的生产熔融三聚氰胺的工艺过程。

为实现上述目的本发明提供一种以尿素为原料高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：利用上下布置的塔式反应器的多层塔板作为反应场所，熔融尿素从塔式反应器的顶部进入，自上而下逐层经过各层塔板，而新鲜氨气则从塔式反应器底部注入，自下而上逐层鼓泡穿过各层塔板以不断汽提出反应生成的二氧化碳，形成液相不返混，气相和液相逆流接触，整个反应过程由上至下反应物浓度渐次降低，反应产物浓度渐次增高和由下至上氨气浓度渐次降低，二氧化碳浓度渐次增高的反应过程和有利于反应的环境，

其中在位于塔式反应器上部的洗涤区 135℃-250℃的熔融尿素对反应尾气进行洗涤，并回收反应尾气的热量；在位于所述塔式反应器中部的反应区，在 280℃-480℃温度，6.0MPa-20.0MPa 压力和 10 分钟-2 小时反应时间条件下，完成大部分转化反应；在位于所述塔式反应器下部的后反应区，在温度为 355℃-400℃、反应时间为 10 分钟-2 小时的条件下，从塔式反应器底部注入的新鲜氨气将来自反应区的液体中的少量杂质转变为三聚氰胺，最终直接在塔式反应器底部获得高纯度熔融三聚氰胺。

附图简要说明

图 1 是根据本发明的方法提出的实施例的流程示意图。

图 2 是泡帽塔板工作原理示意图。

具体实施方式

本发明提出的方法是由一个独立的塔式反应器系统完成的，塔式反应器系统分为塔式反应器内（以下简称器内）和塔式反应器外（以下简称器外）两部分。按照功能和布局，可划分为三个区：位于上部的洗涤区、中部的反应区和下部的后反应区。分别完成反应尾气的熔融尿素洗涤、大部分尿素转化为三聚氰胺和含有少量杂质的粗三聚氰胺进一步反应转化为高纯度熔融三聚氰胺等三种功能。

1. 洗涤区

洗涤区的作用主要是将来自反应区的反应尾气用熔融尿素洗涤，将反应尾气中的三聚氰胺洗涤下来，同时回收尾气的热量。

洗涤区位于塔式反应器的上部。加热至 135℃（尿素熔点）至 250℃的熔融尿素由洗涤区顶部（也即塔式反应器顶部）进入，与从位于其下部的反应区来的主要成分是氨气、二氧化碳及少量三聚氰胺的反应尾气在洗涤区逆流接触，将反应尾气中的三聚氰胺洗涤下来，除去三聚氰胺并被降温的尾气以与塔式反应器相当的压力从反应器顶部离开反应器至尿素合成装置或其它尾气利用装置，被加热升温并吸收了少量三聚氰胺的熔融尿素由洗涤区向下进入反应区。洗涤过程的热量除一部分被用于预热原料外，多余部分通过取热介质取出。

洗涤区的器内结构与一般工艺中用于气体洗涤的洗涤塔结构相似，可以是板式塔型式、填料塔型式、液体喷淋型式、水幕型式等。

2. 反应区

反应区的主要功能是在合适的反应温度、反应压力和反应时间条件下，将从洗涤区来的原料尿素反应转化为 90%—98%的粗三聚氰胺，并为粗三聚氰胺进入后反应区后继续完成在后反应区的反应提供必要的温度条件，为完成上述功能，需由外界向反应区提供足够的热量。

反应区位于塔式反应器的中部。反应区主要由器内反应部分和器外加热反应部分两部分构成；也可只有器外加热反应部分构成。

1) 器内反应部分

塔式反应器内的反应区以及下述的后反应区的器内反应部分主要由上下布置的多个塔板单元构成。

塔板单元的结构与用于精馏塔的塔板单元的结构基本相似，主要由塔板、出口堰、

降液管等部件组成。塔板可以采用与普通精馏塔相同或相似的各种有利于气体分布，持液量大，操作弹性范围大，不易漏液的塔板型式，例如：泡帽塔板、浮阀塔板、筛孔塔板等，也可以采用具有较大持液量的特种填料。虽然结构相似，但是塔式反应器内的塔板的功能却与精馏塔塔板完全不同。

由上一层塔板的降液管来的液体（以下所说的液体是指从熔融尿素到熔融三聚氰胺之间的所有液体形态的介质）靠板上液位梯度穿过塔板鼓泡区，在经过塔板鼓泡区时，来自塔板下方较高氨气浓度，较低二氧化碳浓度的气体穿过塔板液层形成鼓泡，这种鼓泡的作用一是搅拌，二是及时汽提出液体在反应过程中生成的二氧化碳，使反应朝着有利于生成三聚氰胺而有利于杂质生成的方向进行。液体穿过鼓泡区后翻越出口堰至降液管，进入下一层塔板。实际上，每层塔板就近似于一个液体几乎不返混的小反应器，反应时间就是液体在塔板上的停留时间。液体靠重力由上至下逐层经过反应区各层塔板，反应物浓度越来越低，而反应产物浓度越来越高，除非出现严重雾沫夹带或液泛，整个塔式反应器的反应区接近于一个不返混的反应器。对于气相来说，由于塔式反应器底部新鲜氨气的注入，加之越向下，液相中三聚氰胺的浓度越高，反应量越少，生成的二氧化碳也越少，形成了越向下气相中氨气浓度越高，二氧化碳浓度越低的有利于转化反应进行的条件。

由于尿素生成三聚氰胺的转化反应是强吸热反应，塔板上发生的反应所需的反应热是靠塔板上液体的温度降低而放出的显热来提供，因此随着反应的进行，液体的温度会逐渐降低，当液体的温度降低到接近液体的凝固点时，就需要将液体从塔板上抽出，加热升温后再返回塔式反应器，继续塔板上的反应。因此，塔式反应器反应区各层塔板上的温度是变化的，经过加热后返回塔内的液体温度高于平均反应温度，而加热升温前的液体温度低于平均反应温度。从有利于工艺过程的角度来讲，反应区的上部塔板宜维持较低的温度，这样可以降低离开反应区的反应尾气的温度，有利于降低能耗，并减少反应尾气的三聚氰胺携带量；而离开反应区进入后反应区的液体温度应能保证液体经过后反应区反应后离开塔式反应器时的温度适当高于操作条件下三聚氰胺的凝固点。总体上说，反应区塔板上液体的温度宜控制在 280℃-480℃之间。

2)器外加热反应部分

器外加热反应部分的主要作用是将从反应区塔板上抽出的液体进行加热，升温后

再返回塔式反应器，为整个过程的原料升温 and 转化反应提供所需的热量。在加热升温过程中，在器外加热反应部分也完成一部分转化反应。

由于尿素生成三聚氰胺的反应吸热量很大，靠一次加热有时难于满足反应所需热量和反应温度的要求，因此，器外加热反应部分可以包含一个或一个以上的器外加热反应器，各自从不同的塔板位置抽出不同反应深度的液体进行加热，再返回各自抽出口下面的塔板上。

器外加热反应器的结构可以是立式或卧式的管壳式换热器，或内装加热管的反应釜式加热器。器外加热反应器的热源可以是循环的熔盐或电。

液体从塔式反应器抽出，由下行管下行，经器外加热反应器加热后，从上行管返回塔式反应器的过程是自流循环实现的。器外加热反应器内的液体经器外加热反应器加热升温后，一方面液体本身密度减小，另一方面，一部分液体发生转化反应生成氨气和二氧化碳，这些氨气和二氧化碳与液体形成气液混合物，致使上行管内介质混合密度小于下行管内介质密度，靠下行管的高度和其中介质的密度的乘积与上行管（含器外加热反应器）的高度和其中介质的密度的乘积之差为推动力，在不需要外界提供动力的情况下，被加热介质自动完成从塔式反应器抽出，被加热后又返回塔式反应器的循环过程。

在上行管进器外加热反应器入口位置上，可选择性地注入新鲜氨气或氨气与二氧化碳混合气体，这样可为器外加热反应器内发生的反应提供有利的氨气氛围，并改善器外加热反应器内介质的流态，同时还可减少上行管内气液相混合密度，提高循环推动力。当注入新鲜氨气时，一个器外加热反应器的新鲜氨气注入量宜在 0-0.5kg 氨/kg 尿素。向器外加热反应器注入氨气与二氧化碳混合气体指的是，通过在塔式反应器内的反应区与后反应区之间设置隔断，将来自后反应区的含有少量二氧化碳的氨气引入器外加热反应器的氨气注入口，或在反应区适当的塔段间设置隔断，将位于下部塔段的较高氨浓度的气体引入位于上部的加热反应器的氨气注入口。

当然作为极限，塔式反应器反应区的全部功能也可以只由一个器外加热反应器来完成，此时，反应区器内部甚至可以几乎不承担反应功能。

液体在反应区的反应时间包括液体在反应区塔板上的反应时间和在器外加热反应器内的反应时间两部分之和。塔截面积越大，出口堰越高，降液管横截面积越小，塔

板数越多，则塔板上的反应时间越长；器外加热反应器的体积越大，反应时间越长。液体在反应区的反应时间太短，反应不充分，反应时间过长，将增大投资。通常情况下，相对于尿素进料量的反应时间宜在 10 分钟至 2 小时。

一般情况下，塔式反应器的操作压力为 6.0Mpa-20.0 Mpa，整个塔式反应器的操作压力由设在尾气线上的压力控制回路来控制。

经过反应区反应后，离开反应区的液体的三聚氰胺浓度在 90%-98%左右。

3.后反应区

设置后反应区的目的是通过在塔式反应器底部注入新鲜氨气，造成后反应区内具有高的氨气浓度和低的二氧化碳浓度的气相氛围，将来自反应区的已完成大部分转化反应的液体中的少量杂质转变为三聚氰胺，最终得到纯度 $\geq 99.8\%$ 的高纯度熔融三聚氰胺。由于后反应区内反应量小，温降小，通常情况下，后反应区可不设置器外加热反应器。

后反应区位于塔式反应器的下部。后反应区也是由多层上下布置的塔板单元组成，其结构及工作原理与反应区的相似。

为保证反应区和后反应区塔板上液体中的二氧化碳被充分汽提出来，一般情况下，器底新鲜氨气注入量宜控制在 0.05-1.2kg 氨气/kg 尿素。

综合考虑节能、产品质量、三聚氰胺的凝固点及运行的可靠性等因素，离开后反应区的液体温度，即塔式反应器器底熔融三聚氰胺的温度宜控制在 355℃-380℃。

液体在后反应区的停留时间宜为 10 分钟至 2 小时。

经过后反应区，从塔式反应器底得到的熔融三聚氰胺纯度可达 99.8% 以上，通过器底液面控制排出塔式反应器，最终经冷却后可直接获得高纯度的固体三聚氰胺产品。

本发明提出的方法也可由若干个分别设置的具有上述功能的独立设备的组合来实现，各个独立的设备通过相互间的管线联系为一个整体，这样的组合同样可以达到本发明的效果。

采用本发明提出的塔式反应器系统来生产三聚氰胺具有明显的优点：

1.过程简单。主要过程基本上在一个设备系统内完成，这对于生产凝固点为 354℃ 的三聚氰胺及高温高压的工艺过程来说是非常重要的。整个过程基本无动设备，液体靠重力自上而下完成反应全过程，控制过程非常简单。

2.产品纯度高、收率高。塔式反应器的特殊结构为由尿素转化为三聚氰胺的反应过程提供了良好的条件,不需要特殊的精制处理,可直接获得纯度达到 99.8%以上的熔融三聚氰胺,冷却后即可直接得到高纯度固体产品。由于粗三聚氰胺中的杂质也全部转化为三聚氰胺,尿素转变为三聚氰胺几乎接近理论转化率。

3.输出高压尾气。与反应过程操作压力相当的尾气可不经压缩直接送入尿素合成装置,避免了低压法或有些高压法需将尾气全部或部分压缩升压而带来的投资、能耗等问题。

4.能耗低。很明显,在塔式反应器系统内尿素转化为三聚氰胺的过程中,除了不得不提供的反应过程所必需的反应热、升温热等热能外,其它能量消耗很少。

5.易维修。由于器外加热反应器设在塔式反应器外,维修和更换很方便,塔式反应器本身内件结构也十分简单。

6.无污染。塔式反应器为主体的反应过程本身基本无污染物排放,因不需要后续精制过程,也就避免了精制过程带来的污染。

以下是为了便于理解本发明的目的和原理而提出的实施例。需要说明的是,实施例只是用来解释本发明的方法和原理,本发明的范围不能被理解为仅限于本实施例。

实施例 图 1 所示的塔式反应器系统由塔式反应器和两个器外加热反应器构成,上中下分为三个区,点划线 A—A 以上为洗涤区,点划线 A—A 至点划线 B—B 之间为反应区,点划线 B—B 以下为后反应区。

塔式反应器(1)的壳体为圆筒形,器内布置着若干层塔板(2)。被加热至 150℃左右的原料熔融尿素由顶部原料入口(4)进入塔式反应器(1),与由反应区来的反应尾气在塔板上逆流接触,尾气中携带的三聚氰胺被洗涤下来,吸收了部分三聚氰胺,温度被升高的熔融尿素从洗涤区底部离开洗涤区进入反应区;与此同时,来自反应区的尾气经过洗涤区时被降温,其中的三聚氰胺几乎全部被洗涤下来。经过洗涤后,以氨气和二氧化碳为主的尾气通过尾气出口(5),以与塔式反应器相当的压力,通过器顶的压力控制回路(图中未画出)直接送至尿素合成装置。

由洗涤区来的熔融尿素进入反应区后,首先通过下行管(9)进入位于上部的器外加热反应器(3),被加热并在器外加热反应器(3)内完成部分转化反应。在器外加热反应器(3)的入口处,通过氨气注入口(8)可适量注入新鲜氨气。加热反应后生成

的气液混合物通过上行管(10)返回塔式反应器(1)内,分出气体后,液体在塔板(2)上继续反应。在图2所示的塔板上,从下层塔板来的含有较高氨气浓度和较低二氧化碳浓度的气体,通过泡帽(15)在塔板(2)的鼓泡区均匀地进行鼓泡,鼓出的气泡(12)穿过液体(11)时,将反应生成的二氧化碳置换出来;与此同时,液体在水平流过塔板的鼓泡区的过程中不断进行着转化反应,使尿素浓度逐渐降低,三聚氰胺浓度逐渐增高,液体的温度也逐渐降低,当完成一层塔板上的反应历程后,液体越过出口堰(14)进入降液管(13),接着进入下一层塔板,继续上述的反应过程。以这样的方式,液体逐层塔板向下运动,经过若干层塔板后,其温度降到接近操作条件下液体的凝固点时,被再次抽出,进入位于下部的器外加热反应器,进行再一次加热反应。经过下部的器外加热反应器加热后返回塔式反应器的液体的三聚氰胺浓度达到90%-98%,离开反应区进入后反应区。

由于进入后反应区液体的三聚氰胺浓度达到了90%-98%,在后反应区内,反应吸热量和反应放出的二氧化碳量都不是很大,因此,不需要外界提供反应热即可完成后反应区的全部反应。而由器底氨气注入口(7)注入的新鲜氨气,保证了后反应区的气相维持较高的氨气浓度,使几乎所有的杂质都转化为三聚氰胺,后反应区塔板上的工作原理与反应区基本相似。完成全部反应后,浓度达到99.8%以上的熔融三聚氰胺离开最后一块塔板进入器底,最后由器底抽出口(6)通过器底液位控制阀(图中未表示)控制排出。

权利要求

1. 一种以尿素为原料高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：利用上下布置的塔式反应器的多层塔板作为反应场所，熔融尿素从塔式反应器的顶部进入，自上而下逐层经过各层塔板，而新鲜氨气则从塔式反应器底部注入，自下而上逐层鼓泡穿过各层塔板以不断汽提出反应生成的二氧化碳，

其中在位于所述塔式反应器上部的洗涤区，135℃-250℃的熔融尿素对反应尾气进行洗涤，并回收反应尾气的热量；在位于所述塔式反应器中部的反应区，在 280℃-480℃温度，6.0MPa-20.0MPa 压力和 10 分钟-2 小时反应时间条件下，完成大部分转化反应；在位于所述塔式反应器下部的后反应区，在温度为 355℃-400℃、反应时间为 10 分钟-2 小时的条件下，从塔式反应器底部注入的新鲜氨气将来自反应区的液体中的少量杂质转变为三聚氰胺，最终直接在塔式反应器底部获得高纯度熔融三聚氰胺。

2. 根据权利要求 1 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：所述反应区由器内反应部分和器外加热反应部分构成。

3. 根据权利要求 1 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：所述塔板单元主要由塔板（2）、出口堰（14）、降液管（13）等部件组成。

4. 根据权利要求 1 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：所述塔式反应器内塔板型式是泡帽塔板、浮阀塔板、筛孔塔板、具有较大持液量的特种填料等，或这些塔板和填料的组合。

5. 根据权利要求 2 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：所述反应区的器外加热反应部分包含至少一个器外加热反应器（3）。

6. 根据权利要求 5 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：所述器外加热反应器（3）的结构可以是立式或卧式管壳式换热器，或内装加热管的反应釜式加热器。

7. 根据权利要求 5 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：每个器外加热反应器（3）入口处注入的新鲜氨气量为 0-0.5 kg 氨气/kg 尿素。

8. 根据权利要求 5 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：向器外加热反应器注入的是来自后反应区或下部塔段的较高氨浓度的气体。

9. 根据权利要求 1 所述的高压法生产熔融三聚氰胺的方法，其特征在于：在后反应区底部注入的新鲜氨气量为 0.05-1.2 kg 氨气/kg 尿素。

图 1

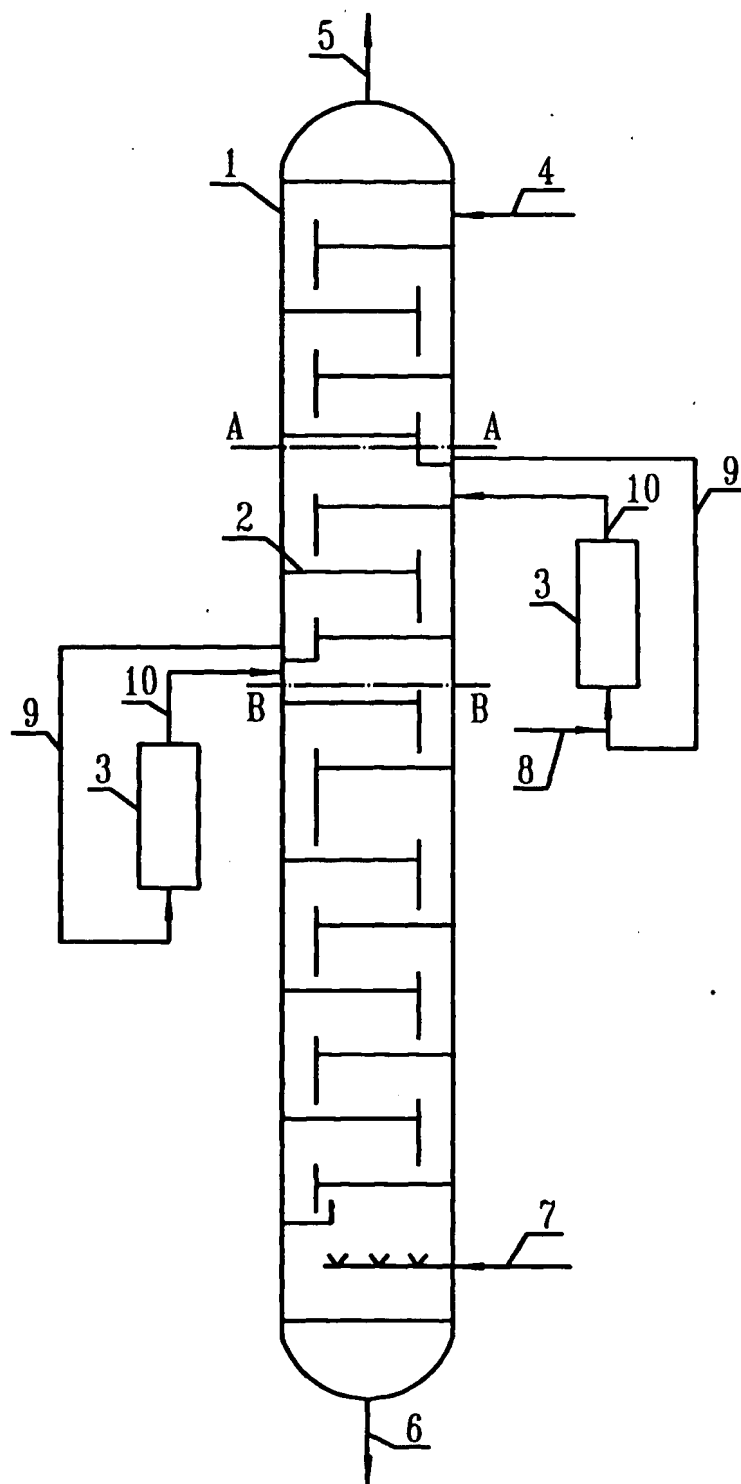
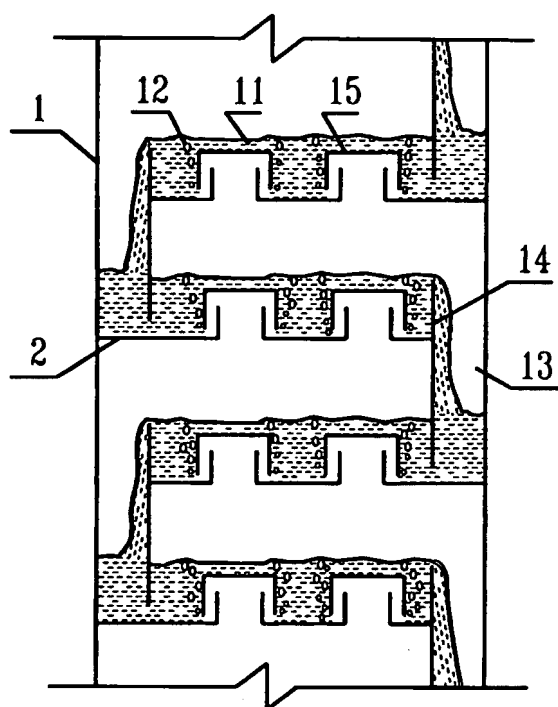


图 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN03/00209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D251/60;B01J3/04;B01J10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D251;B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Chinese Journal database

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI,PAJ,CPRS,EPODOC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO02/02535, KEMIRA AGRO OY, 10,JANUARY 2002, the whole documents	1-9
A	CN1261355, EUROTECNICA CONTRACTORS & ENGINEERS SPA, 15,MARCH 2001, the whole documents	1-9
A	CN1188761, JIANG DAZHOU, 29, JULY 1998, the whole documents	1-9
A	US5486339, BIZZOTTOW, 03, DEC. 1996, the whole documents	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
18/06/2003

Date of mailing of the international search report
10 JUL 2003 (10.07.03)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

Wu shun

Telephone No. 86-10-62093843



INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No.
PCT/CN03/00209

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO02/02535	10.01.2002	FI20001565	31.12.2001
CN1261355	26.07.2000	ITMI971524A	28.12.1998
		WO9900374A	07.01.1999
		AU7930898A	19.01.1999
		IT1292427B	08.02.1999
		EP0991629A	12.04.2000
		PL337652A	28.08.2000
		BR9810348A	29.08.2000
US5486339	23.01.1996	US6252074B	26.06.2001
CN1188761	29.07.1998	NONE	
US5486339	23.01.1996	ITVI930025A	22.08.1994
		EP612560AB	31.08.1994
		AT32392T	15.01.1996
		DE69400047D	15.02.1996
		ES2084518T	01.05.1996
		DE69400047T	29.08.1996
		IT1270577B	06.05.1997

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN03/00209

A. 主题的分类

C07D251/60;B01J3/04;B01J10/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

C07D251;B01J

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中文期刊

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI, PAJ, EPODOC, CPRS

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	WO02/02535, KEMIRA AGRO OY, 10,JANUARY 2002,全文	1-9
A	CN1261355, EUROTECNICA CONTRACTORS & ENGINEERS SPA, 15,MARCH 2001, 全文	1-9
A	CN1188761, JIANG DAZHOU, 29,JULY 1998,全文	1-9
A	US5486339, BIZZOTTOW, 3,DEC. 1996, 全文	1-9

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

• 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

18 / 06 / 2003

国际检索报告邮寄日期

10. 7月 2003 (10.07.03)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

授权官员

电话号码: 86-10-62093843

华昊
印顺

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN03/00209

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
WO02/02535	10.01.2002	FI20001565	31.12.2001
CN1261355	26.07.2000	ITMI971524A	28.12.1998
		WO9900374A	07.01.1999
		AU7930898A	19.01.1999
		IT1292427B	08.02.1999
		EP0991629A	12.04.2000
		PL337652A	28.08.2000
		BR9810348A	29.08.2000
		US6252074B	26.06.2001
CN1188761	29.07.1998	NONE	
US5486339	23.01.1996	ITVI930025A	22.08.1994
		EP612560AB	31.08.1994
		AT32392T	15.01.1996
		DE69400047D	15.02.1996
		ES2084518T	01.05.1996
		DE69400047T	29.08.1996
		IT1270577B	06.05.1997